

(AE)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3607982 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 36 07 982.0
㉑ Anmeldetag: 11. 3. 86
㉒ Offenlegungstag: 17. 9. 87

㉓ Int. Cl. 4:

C02F 1/26

C 02 F 11/00
B 01 D 11/04
C 02 F 1/58
A 62 D 3/00
B 03 D 3/00
// C02F 1/00,9/00,
11/14,C07C 87/30,
G21F 9/06,
G10M 175/04

Behördenstempel

DE 3607982 A1

㉔ Anmelder:

Lottermoser, Manfred, Dipl.-Phys., 2000 Hamburg,
DE

㉕ Erfinder:

gleich Anmelder

㉖ Verfahren zur Vollentsalzung von Wasser

Salzhaltiges Wasser wird durch ein Flüssig-Flüssig-Extraktionsverfahren sowohl von Kationen als auch von Anionen befreit. Das Extraktionsmittel ist eine Oniumsalze enthaltende organische Flüssigkeit. Die Anionen der Oniumsalze binden die im Wasser befindlichen Kationen und überführen sie in die organische Phase. Die Kationen der Oniumsalze bilden mit den im Wasser enthaltenen Anionen eine mechanisch antrennbare feste Phase.

DE 3607982 A1

Patentanspruch

Verfahren zum Extrahieren salzhaltigen Wassers mittels einer mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Flüssigkeit, **dadurch gekennzeichnet**, daß in der organischen Flüssigkeit solche Oniumsalze gelöst werden, deren

Kationen mit den im Wasser enthaltenen Anionen sowohl in Wasser als auch in der organischen Flüssigkeit unlösliche Salze

und deren

Anionen mit den im Wasser enthaltenen Kationen in der organischen Flüssigkeit lösliche Salze

bilden.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Vollentsalzung von salzhaltigem Wasser, d. h. die Entfernung von Kationen und Anionen irgendwelcher in Wasser vorhandener Salze aus dem Wasser. Unter Salzen werden hier alle aus Kationen und Anionen bestehenden Verbindungen verstanden. Die Ionen können auch Komplexionen oder Chelationen sein.

Bekannte Verfahren zur Vollentsalzung sind Destillation, Umkehrosiose und solche Ionenaustauschverfahren, bei denen die Kationen gegen Hydronium-Ionen und die Anionen gegen Hydroxid-Ionen ausgetauscht werden.

Die Erfindung erzielt eine Vollentsalzung durch ein Verfahren zum Extrahieren salzhaltigen Wassers mittels einer mit Wasser praktisch nicht mischbaren organischen Flüssigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß in der organischen Flüssigkeit solche Oniumsalze gelöst werden, deren Kationen mit den im Wasser enthaltenen Anionen sowohl in Wasser als auch in der organischen Flüssigkeit unlösliche Salze und deren Anionen mit den im Wasser enthaltenen Kationen in der organischen Flüssigkeit lösliche Salze bilden.

Das Ausführungsbeispiel erläutert die Erfindung ohne sie jedoch auf die speziellen Gegebenheiten dieses Beispiels zu beschränken.

Ausführungsbeispiel

In 100 ml Petroleumbenzin (Siedebereich 40 bis 80°C; Dichte = 0,66 kg/l) wurden 5,95 g Ölsäure und 2,65 g Octadecylamin gelöst. Diese Lösung wurde mit 400 ml Kupfersulfat-Lösung (640 mg Cu-Ionen/l) 3 Minuten geschüttelt. Danach enthielt die Benzinphase praktisch alles Kupfer als Kupferoleat. In der wäßrigen Phase war Octadecylammoniumsulfat suspendiert, das durch Abpressen vom nunmehr praktisch vollentsalzten Wasser getrennt werden konnte. Die Benzinphase wurde durch Schütteln mit 40 ml 16%iger Schwefelsäure vom Kupfer befreit und enthielt danach Ölsäure. Das Octadecylammoniumsulfat wurde mit Kalkmilch aufgeköcht. Danach konnte grobflockiges Octadecylamin von der Kalkmilch abgeschöpft werden.

In zum Ausführungsbeispiel analoger Weise lassen sich u. a. auch beispielsweise Blei-, Cadmium-, Kobalt-, Nickel-, Quecksilber-, Chlorid-, Chromat-, Dichromat-, Nitrat-Ionen aus wäßrigen Lösungen entfernen.

Beispiele für die nach dem erfindungsgemäßen Ver-

fahren aus Wasser entfernbaren Komplexkationen sind Co-, Ni-, Cu-Ionen mit Ammoniak oder einfunktionellen Aminen, auch Fettaminen, als Liganden. Auch das Uranyl-Ion ist ein Beispiel hierfür. Beispiele für Komplexanionen sind Ni-, Cu-, Zn-, Pb-, Al-Ionen mit Hydroxid-Ionen als Liganden.

Beispiele für Chelatkationen sind Schwermetall-Ionen mit mehrfunktionellen Aminen (z. B. Ethylendiamin oder N-alkylierten Polyethylenpolyaminen), mit Hydroxyoximen oder mit Dioximen als Liganden. Beispiele für Chelatanionen sind Calcium-Ionen mit mehrfunktionellen Anionen von Nitriloessigsäuren oder mit Polyphosphatanionen oder mit mehrfunktionellen Anionen von sauren Phosphorsäureestern als Liganden.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich nicht nur gelöste Salze aus Wasser entfernen, sondern auch feindispersierte. Diese Aufgabe ist besonders problematisch bei gleichzeitiger Anwesenheit grenzflächenaktiver Substanzen. Beispielsweise lassen sich in Wasser dispergierte Schwermetallsalze von Fettsäuren leicht mit organischen Lösungsmitteln ausschütteln, solange keine Tenside im Wasser vorhanden sind. Bei deren Vorhandensein gelingt das Ausschütteln mit technisch vertretbarem Wirkungsgrad in vielen Fällen überhaupt erst oder mit kürzerer Schüttelzeit, wenn man dem organischen Lösungsmittel beispielsweise Fettamine und Fettsäuren zusetzt. Gleiches gilt für das Ausschütteln feindispersierter wasserunlöslicher anorganischer Salze, wie z. B. Metallcarbonate und -hydroxide.

In den organischen Flüssigkeiten können zur Bildung der Oniumsalze außer Fettsäuren oder neben diesen auch andere in der betreffenden organischen Flüssigkeit lösliche Säuren eingesetzt werden, z. B. dimere und trimere Fettsäuren, auch langkettige saure Phosphorsäureester, wie sie in den Patentanmeldungen P 32 08 748.9, P 33 04 379.5, P 34 00 055.0 und P 34 34 291.5 beschrieben sind oder mit langkettigen Kohlenwasserstoffresten substituierte Nitrilosäuren.

Prinzipiell ist die Bildung von Salzen der primären Fettamine auch auf sekundäre und tertiäre Amine übertragbar. Das erfindungsgemäße Verfahren auch auf die Ausnutzung der Bildung anderer Oniumsalze, wie z. B. Phosphoniumsalze, auszudehnen, ist naheliegend und im wesentlichen eine Frage der Verfügbarkeit derartiger Substanzen.

In manchen Fällen, z. B. für die Entfernung von Chlorid-Ionen, ist es zweckmäßig, die Phasentrennung durch Erwärmen auf beispielsweise 35°C oder bei höher siedenden organischen Flüssigkeiten auf noch höhere Temperaturen zu beschleunigen und die abgetrennte Wasserphase anschließend zwecks Abscheidung des Oniumchlorids zu kühlen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist u. a. geeignet, um in technischen Betrieben anfallendes mit Salzen angereichertes Wasser soweit abzureichern, daß es für seine Aufgaben wieder einen hinreichend niedrigen Salzgehalt aufweist, daher in den Betrieb zurückgeführt werden kann und nicht als Abwasser den Betrieb zu verlassen braucht.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch geeignet, aus wäßrigen Lösungen mit extrem niedrigen Salzkonzentrationen die Kationen zu extrahieren und in relativ kleine Volumina der organischen Flüssigkeit zu überführen sowie die Anionen in relativ kleinen Volumina wasserunlöslicher Oniumsalze zu binden.

Die Überführung von Schwermetallionen, z. B. Cu-, Ni-, Co-Ionen in die organische Phase kann durch Anwendung überstöchiometrischer Fettamin-Mengen (be-

zogen auf den Säureanteil in der organischen Flüssigkeit) begünstigt werden infolge der Bildung komplexer Kationen mit hydrophoben Liganden. Auch die Zugabe von wasserlöslichen Fettsäure-Salzen zum zu entsalzenden Wasser oder die Zugabe von wasserlöslichen Fettamin-Salzen unterstützt den Übergang von Schwermetall-Ionen in die organische Phase und die Abscheidung der Anionen in der wäßrigen Phase.

Die organischen Flüssigkeiten können aus den unterschiedlichsten Stoffklassen stammen. Sie können beispielsweise aliphatische, aromatische, halogenierte Kohlenwasserstoffe sein.

Ein besonders aktuelles Aufgabengebiet für die Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Entfernung von Schwermetallen aus Schlickern verschiedener Herkunft. Hier wird folgende grundsätzliche Arbeitsweise vorgeschlagen. Der Schlick wird mit nicht aufbereitetem Flußwasser, dem Chelatbildner zugesetzt worden sind, gewaschen. Geeignete Chelatbildner sind z. B. wasserlösliche Salze von N-Alkylpolyalkylenpolyaminen vom Typ



wobei R ein Kohlenwasserstoffrest, m vorzugsweise 2 oder 3 und n größer als 2 ist. Dem ersten Waschprozeß folgen weitere Waschungen mit Flußwasser, um evtl. sorbierte Kationen des Chelatbildners aus dem Schlick auszuwaschen. Im Waschwasser liegen die Schwermetallionen nunmehr als Chelatkationen vor, allerdings in extrem niedriger Konzentration. Die im Schlick im allgemeinen enthaltenen Calciumsalze werden von der hier als Beispiel genannten Art Chelatbildner praktisch nicht angegriffen. Da Calciumsalze weder schädlich noch wirtschaftlich besonders interessant sind, bedeutet diese Selektivität des Chelatbildners Kostenersparnis. Um die makromolekularen anionischen Bestandteile des Schlicks, die zuvor die Schwermetall-Ionen gebunden hatten, mit Kationen zu versorgen, werden dem Waschwasser diesen anionischen Bestandteilen äquivalente Mengen Salzsäure oder Alkali-(Erdalkali)-chlorid zugesetzt. Andernfalls würden Chelatbildnerammonium-Ionen gebunden werden und somit im Schlick verbleiben. Die als Carbonate gebundenen Schwermetalle brauchen hierbei nicht berücksichtigt zu werden, da die Chelatbildnerammoniumcarbonate wasserlöslich sind und daher ins Waschwasser gelangen, aus dem sie rückgewonnen werden können. Schwermetall-Ionen, die im Schlick als Chelate gebunden sind (u. a. an aminogruppentragende Abbauprodukte von Eiweißstoffen und von Chitin, auch an kohlenhydratähnliche Polyhydroxyverbindungen oder an phenolische Substanzen), werden aus deren schwachen Chelatbindungen durch die dem Waschwasser zugesetzten stärkeren Chelatbildner gelöst und brauchen ebenfalls nicht durch andere Kationen ersetzt zu werden. Demzufolge wird der für den Kationenersatz erforderliche Säurezusatz stets erheblich unter dem Säurebedarf liegen, der bei vorbeschriebenen Säurelaugungsverfahren erforderlich ist. Bei diesen wird der Hauptanteil der zugesetzten Säure vom allgegenwärtigen Calciumcarbonat verbraucht. Entsprechendes gilt auch für Bakterienlaugungsverfahren, bei denen Bakterien Säureproduzenten sind und mit ausreichender Nahrung, etwa in Form von Schwefel, versorgt werden müssen.

Das die Schwermetallchelate-Kationen enthaltende vom Schlick getrennte Waschwasser wird alkalisch gemacht. Z. B. durch Einrühren von Calciumhydroxid. Da-

nach werden alle Trübstoffe abgetrennt, z. B. durch Flo-tation. Je nach Abtrennverfahren fallen die Trübstoffe als breiige oder schaumige Masse an. Das bei der Abtrennung anfallende Wasserraffinat kann erneut mit wasserlöslichen schwermetallselektiven Chelatbildnern versetzt und wieder zum Schlickwaschen verwendet werden. Die jetzt die Schwermetalle als Hydroxide in hoher Konzentration enthaltende breiige oder schaumige Masse enthält auch den Chelatbildner in deprotonierter Form, d. h. als freies Amin. Diese Masse wird über grobe Filter abgepreßt oder kurzzeitig zentrifugiert. Das Filtrat oder Zentrifugat wird, falls sein Salzgehalt noch zu hoch ist, nach dem Verfahren des Patentanspruchs extrahiert. Dabei enthält die organische Flüssigkeit zweckmäßigerweise das hier als Chelatbildner verwendete Amin. Im Filtrerrückstand oder in den Zentrifugenrückständen befinden sich die größten Anteile Chelatbildneramine und Schwermetallhydroxide vereint mit aus dem Waschwasser stammenden Schmutz. Die Chelatbildneramine lassen sich mit organischen Flüssigkeiten leicht herauslösen und die Schwermetallrückstände metallurgisch aufarbeiten. Im Fall des Zentrifugierens werden die Chelatbildneramine bevorzugt in drehachsen-nahen und die Schwermetallrückstände bevorzugt in drehachsenfernen Bereichen angereichert.

Die am Beispiel des Schlicks beschriebene Schwermetallgewinnung kann selbstverständlich auf andere schwermetallhaltige Materialien, wie z. B. Beizschlämme, Galvanisierschlämme, Kühlschmiermittelmückstände, verhüttungsunwürdige Erze usw. angewendet werden. Die in den aus den Schlämmen abtrennbaren wäßrigen Flüssigkeiten enthaltenen Salze werden nach dem Verfahren des Patentanspruchs entfernt. Die an die Festbestandteile der Schlämme gebundenen Metalle werden nach dem hier beschriebenen Chelatier-Laugungsverfahren herausgelöst, wobei die hier anfallenden wäßrigen Flüssigkeiten erforderlichenfalls auch noch nach dem Verfahren des Patentanspruchs weiterbehandelt werden.

Viele andere als nur die hier beispielhaft genannten Chelatbildner, die wasserlösliche aber ausfällbare Metallchelate bilden, können metallselektiv hergestellt werden. Das Grundprinzip sind Moleküle mit Liganden bildenden Donatorgruppen, einem hydrophoben bzw. lipophilen Molekülteil und protonierbaren oder deprotonierbaren Atomgruppen (Aminogruppen, Carboxygruppen oder andere Säuregruppen), damit man die Metallchelate durch Überführen in die Ionenform zunächst wasserlöslich und nach erfolgter Laugung durch die entgegengesetzte Protolyse wieder wasserunlöslich machen, d. h. ausfällen kann.

Das bei allen derartigen oder verwandten Laugungsverfahren anfallende Problem, geringe Salzkonzentrationen in wäßrigen Flüssigkeiten wirtschaftlich vertretbar aufzukonzentrieren, wird nach dem Verfahren des Patentanspruchs gelöst.

Die erforderlichen Extraktions- und Waschverfahren werden zweckmäßig in mehrstufigen Gegenstromverfahren durchgeführt. Bei den Extraktionsverfahren wird das Mischen beider flüssiger Phasen vorteilhaft durch gleichzeitiges Einspritzen unter Druck durch feine Düsen in Mischkammern erreicht, wobei jede Extraktionsstufe ihre eigene Mischkammer besitzt. Um Flotationseffekte zu erzielen, kann das Mischen beider Phasen auch durch Einblasen eines Gases in die Mischkammern bewirkt werden.